doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.12.019

PRB处理酸性矿山废水及填料堵塞过程

董佳甜,杜雪虹,李向东

(中国矿业大学 环境与测绘学院,江苏 徐州 221116)

摘要:矿产资源的开发过程中会产生大量酸性矿山废水(Acid mine drainage,AMD),会对矿区生态环境造成严重危害。可渗透反应屏障(Permeable reactive barrier,PRB)可以有效中和酸性废水并去除废排水中的有害金属离子。通过进行PRB箱体试验,旨在研究石灰石作为填料介质中和酸性和处理污染物的潜能,以及PRB在运行过程中化学堵塞的发生机理。结果表明:石灰石填料中和酸性和重金属去除能力较好,试验终止时出水的pH维持在6.29,重金属离子去除率最高接近于100%;PRB处理过程中,以铁为主的矿物沉淀是化学堵塞的主要原因,并且堵塞程度表现为进水区域>中间区域>出水区域;PRB装置的堵塞对水力特性的影响明显,进水反应区域的相对渗透率降低了56.1%,出口区降低了27.6%。

关键词:酸性矿山废水;PRB;堵塞

中图分类号:X703 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)12-0126-08

Clogging of Acid Mine Drainage Treated by Permeable Reactive Barrier

DONG Jia-tian, DU Xue-hong, LI Xiang-dong

(School of Environmental and Spatial Informatics, China University of Mine and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: The development of mineral resources will produce a large amount of acid mine drainage (AMD), which will cause serious harm to the ecological environment of mining area. Permeable reactive barrier (PRB) can effectively neutralize acidic wastewater and remove harmful metal ions from waste drainage. The experiment of PRB chamber was carried out to study the potential of limestone as a filling medium to neutralize acidity and treat pollutants and the mechanism of chemical blockage in PRB operation. The results show that the limestone filler has good neutralization and heavy metal removal ability. At the end of experiment, pH value of effluent water is maintained at 6.29, and the removal rate of heavy metal ions is close to 100%. In the process of PRB treatment, iron mineral precipitation is the main reason of chemical blockage, and the degree of blockage is shown as the inlet area>the middle area>the outlet area. The blockage of PRB device has an obvious effect on hydraulic characteristics. The relative permeability of influent reaction area is reduced by 56.1%, and that of the outlet is reduced by 27.6%.

Key words: acid mine drainage; permeable reactive barrier; clogging

---

收稿日期:2022-08-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1805003)

作者简介:董佳甜(1998-),女,硕士研究生;**通信作者**:李向东(1973-),男,博士,副教授

酸性矿山废水(AMD)是金属硫矿物在挖掘开采过程中被暴露于空气中,经化学氧化作用而产生的,该类废水具有很强的酸性,且含有高浓度的有害金属离子,对矿区周边的地表水和地下水环境造成严重影响[1-2]。国内外学者们研究并实施了处理AMD的不同解决方案[3-8],可渗透反应墙(PRB)装置被证明是一种经济有效的处理方法之一[9-10]。PRB是一种原地工程的地质结构,通过放置反应材料,利用自然水力梯度拦截和过滤污染羽流,以达到修复污染水质的目的。然而PRB运行过程中的性能下降较快[11-12],性能下降主要与反应填料、场地水文地质条件及含水层污染物状况等有关,反应材料直接影响污染物的去除效果及其长效性[13],其中反应材料的钝化与堵塞是其失活的主要原因[14]。PRB反应材料的化学性质不同,其发生堵塞的机理也不同。

石灰石广泛应用在PRB中[15-20],其在酸性环境中会释放碱度从而有利于中和酸性废水,并通过沉淀和吸附方式有效去除溶液中的重金属离子。本文利用石灰石为PRB填料介质处理酸性矿山废水,研究了石灰石中和酸性和去除重金属离子的潜能,以及PRB系统中的化学堵塞机理,为PRB处理酸性废水时减少堵塞提供参考。

1　材料与方法

1.1　试验装置与方法

试验装置如图1所示,60 mm×15 mm×20 cm亚克力箱体,两侧分别设置取样口和测压孔。将装置划分为进水反应区域(5～17 cm)、中间反应区域(17～35 cm)、出水反应区域(35～55 cm)3个区域,分别在各反应区域的末端即箱体的17、35、55 cm处设置3个取样口;测压孔在距离箱体右端8 cm处开始设起,1～4号测压孔间距为3 cm、4～7号测压孔间距为6 cm、7～9号测压孔间距为10 cm。考虑到装置入口处相比于中部及出口处更容易堵塞,因此将出口处的测压孔间距设计得更密集。箱体右端距离箱底5 cm处为进水口;箱体左端距离箱顶5 cm处为出水口。箱体左右两端装填5 cm厚的石英砂。

箱体装填完成后,先通入清水保持24 h以排除介质内的空气,然后利用蠕动泵将酸性矿山废水泵入装置,控制流量为3.456 L/d。试验运行期间箱体为封闭状态,每天测量液压、采集水样并测其pH及化学成分。利用PHREEQC模拟PRB试验体系

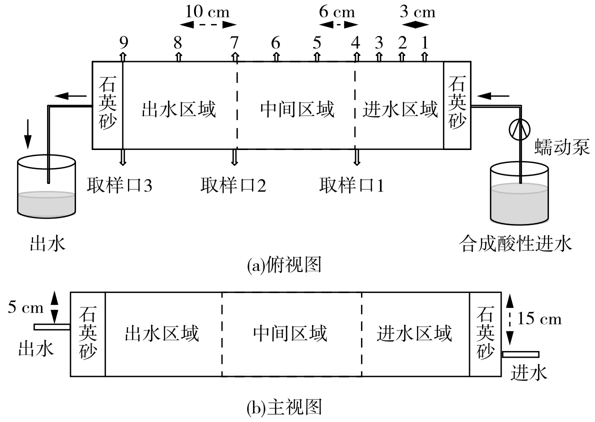


图1　PRB处理装置

Fig. 1　Schematic diagram of PRB box simulation device

内发生的地球化学反应。

1.2　填料

将干燥的石灰石填入反应箱,装入过程采用少量多次的方式,并在每一次装填时尽量压实填料,体积法测得填料的初始孔隙度为0.125,石灰石的平均粒径 D_{50}=0.786 mm。

1.3　试验用水

试验用水模拟山西某煤矿产生的酸性矿山废水配制而成,pH=3.23,水质指标(mg/L):总Fe 150、Al^{3+} 25、Mn^{2+} 6、Zn^{2+} 6、Cu^{2+} 4、Pb^{2+} 0.2、Cd^{2+} 0.1、SO_4^{2-} 700。

1.4　分析方法

采用pH计和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对水样pH及金属离子浓度进行测量。连续运行16天后,打开箱盖,分别采集装置三段反应区处的填料,利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱分析(EDS)对材料表面的沉积物进行定性和定量分析。

2　结果与分析

2.1　酸中和过程

图2为沿装置取样点出水的pH及Ca浓度随时间的变化情况,石灰石的酸中和效果较好。由图2可知,反应第1天,3个取样点处出水的pH分别为7.21、7.45和7.91,Ca的浓度分别为176.49、180.92和203.33 mg/L。pH和Ca浓度随时间的变化整体上呈下降趋势,反应终止时,各取样点处出水的pH分别降低到5.92、6.10和6.29,Ca浓度分别降低到33、84和93 mg/L。

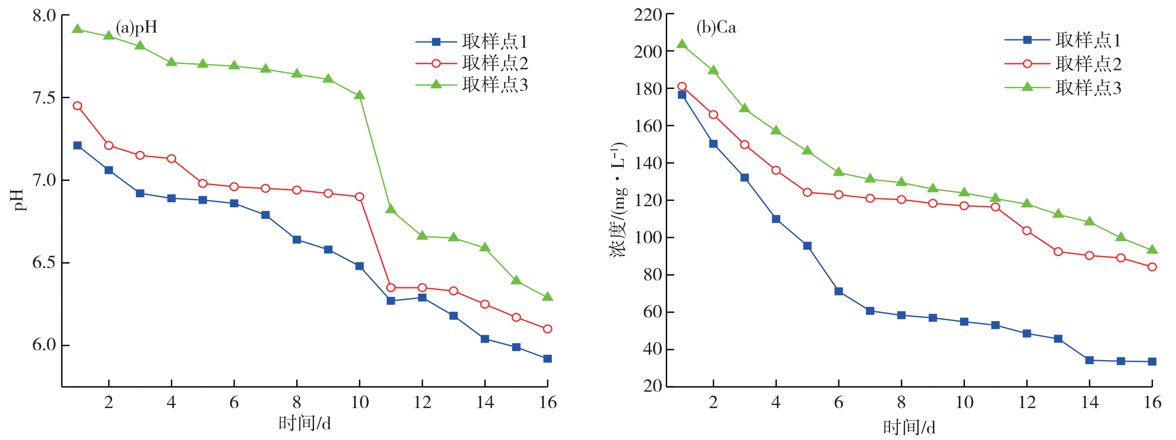


图 2　沿箱体取样点出水 pH 和 Ca 浓度变化

Fig. 2　Change of pH value and Ca concentration of outlet water along the sampling point of tank

石灰石在改善酸性废水的酸度时，碳酸盐的溶解是酸中和过程的关键[21]，其反应过程如式 1～4 所示。

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (1)$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (2)$$

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad (3)$$

$$CaCO_3 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \quad (4)$$

在反应初期，由于 PRB 系统未处在平衡状态，因此当新鲜的碱性石灰石被暴露于酸性环境会发生较快的化学反应，释放较高碱度，维持较高的 pH。第 4 天后，装置内的环境达到一个相对稳定的化学相，而第 10 天后 Ca^{2+} 释放量迅速降低，pH 也迅速降低，这说明在反应的 4～10 天内 PRB 装置处于一个碳酸氢盐的缓冲期[22]，该阶段内 Ca^{2+} 释放到系统中的速率较为缓慢，从而保持了系统内较高的碱度。pH 和 Ca^{2+} 浓度的持续降低是由于生成的矿物沉淀对装置内的填料颗粒反应表面的包覆作用[23]，它阻碍了反应介质中含钙矿物的释放，随着酸性废水的持续输入，系统内的碱度随之降低。由试验结果可知，取样点 1 处的 pH 和 Ca^{2+} 释放量最低，进水反应区域的填料碱度消耗的速度更快，这是因为 PRB 处理酸性废水的过程属于非均质处理，并且部分处理过的水流继续流入连续区域时，PRB 内的 Ca 溶解率、碱度释放量沿着 PRB 长度呈现出差异性，从而 pH 的大小也会出现差异性[24]。

2.2　金属离子去除过程

沿 PRB 装置不同反应区域处的总 Fe、Al^{3+}、Zn^{2+} 及 Mn^{2+} 的浓度值变化如图 3 所示。试验进行前 4 天，3 个取样点处出水中的金属离子浓度极低，PRB 的金属离子去除效果较好。随后进入了碳酸氢盐的缓冲阶段，PRB 去除金属离子的能力开始减弱，随着处理时间的延长，出水样中的金属离子浓度随之加速增加，到第 16 天时，总 Fe、Al^{3+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 浓度的最高浓度分别为 1.23、1.32、2.22 及 1.57 mg/L。

由图 3 可知，金属离子浓度的变化在不同区域处均表现出明显的差异。进水反应区域处金属离子浓度增量最显著，出水反应区域处金属离子浓度的增幅最不显著，这是因为废水进入 PRB 装置时，先接触到进水区域处的填料。结合 PHREEQC 计算结果发现，此时 PRB 系统中的针铁矿(FeOOH)、水铝矿($Al(OH)_3$)处于过饱和状态，因此溶液中的总 Fe、Al^{3+} 大部分通过沉淀的方式很快被去除，$Zn(OH)_2$ 和 $Mn(OH)_2$ 的饱和度小于 0，但随着铁、铝沉淀的形成，Zn^{2+}、Mn^{2+} 通过吸附于其表面的方式而被去除[25-26]。此过程中和了废水中过量的酸性，从而消耗了该区域内填料的碱度，并且由于沉淀的产生与包覆作用，进水区域处填料的反应表面积逐渐减小，导致了填料处理能力的衰减。当废水进入中间区域时，填料接触到溶液的酸度及金属离子的含量更低，因此该区域内填料碱度的消耗量及产生的沉淀量明显小于进水区域处，填料仍具有一定的处理能力。当水流继续流向 PRB 的出水区域，填料接触到的溶液酸度与金属离子的浓度最低，此时该区域内填料的处理性能基本没有衰减，仍然可以中和过量酸性并通过沉淀的方式去除溶液中的污染物质。因此当进水区域处的金属离子浓度已表现出显著增幅时，出水区域处的金属离子浓度依然能够处于较低的状态。

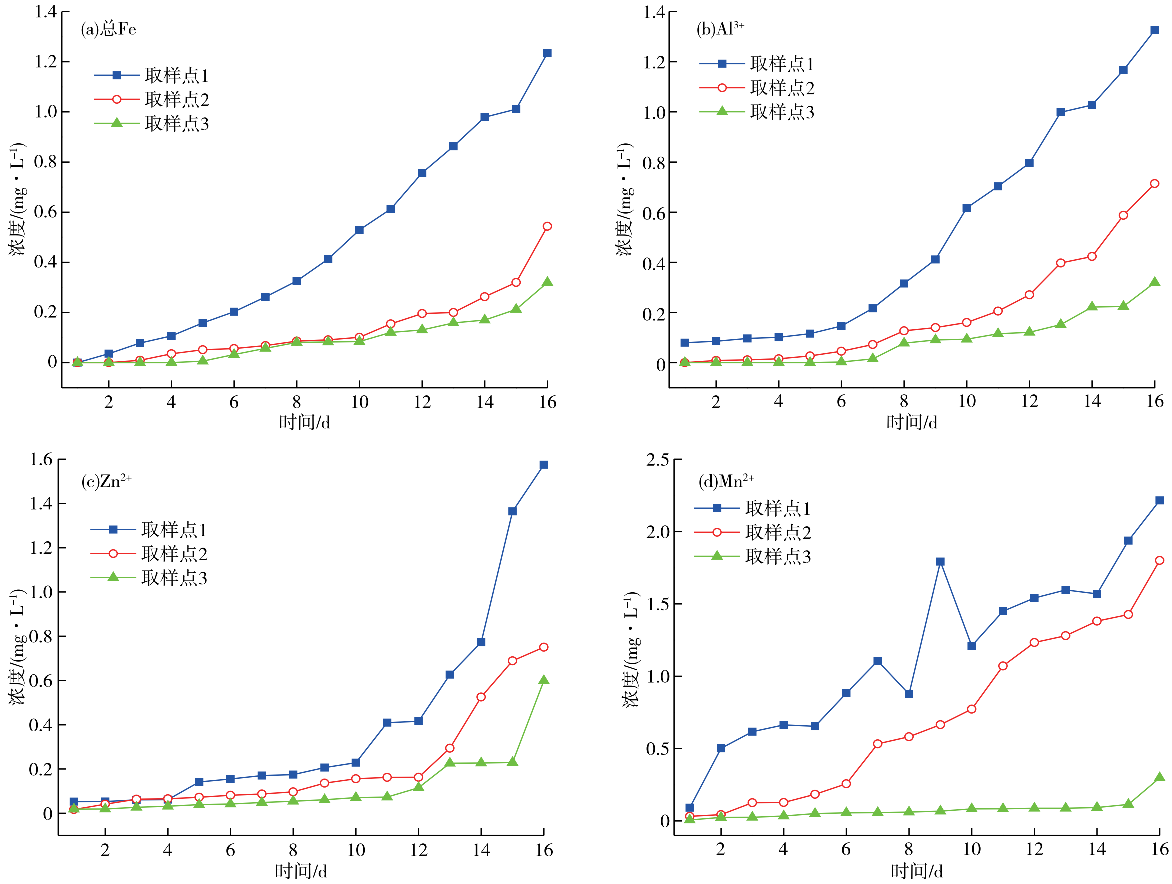


图 3　沿箱体取样口出水金属离子浓度变化

Fig. 3　Effluent Zn and Mn concentrations of sampling ports along the length of box

2.3　堵塞对水力特性的影响

填料的相对渗透系数随时间的变化情况如图 4 所示。填料颗粒的初始渗透系数为 0.145 m/d，而在反应终止时，进水区域处的相对渗透率降低了 56.1%，中间区域处的相对渗透率降低了 37%，出水区域处的相对渗透率降低了 27.6%，进水反应区域处填料介质的反应面积及填料颗粒间的孔隙空间最小，沿着出口的方向，填料的化学堵塞程度逐渐减弱，出水区域处堵塞下降程度明显减弱。填料的堵塞影响相对渗透率，进而改变进水的水力性质导致多孔介质的水力传导率变化[15]，从而影响石灰石的处理效果。

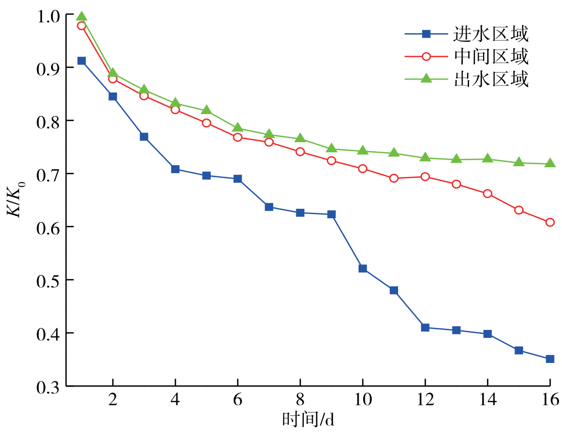


图 4　不同区域段相对渗透系数随时间的变化

Fig. 4　Changes in relative permeability coefficients of different regions over time

2.4　沉积物的分析

试验终止后，对 PRB 装置内填料的沉积物取样进行表征分析。从 XRD 谱(图 5)中能够观察到铁矿物的存在，但没有发现铝矿物的存在。这可能是因为原废水溶液中 Al^{3+} 的含量相对总 Fe 较少，或可能生成了非晶形沉淀[27]。

在试验过程中，总 Fe 含量变化包括 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 动态含量变化，反应式见式 5 和式 6，前者的反应基于 O_2 的氧化，促使 Fe^{2+} 失去电子形成 Fe^{3+}；后者的反应较为不显著，Fe^{3+} 得电子被还原受到 O_2 的抑制。

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \quad (6)$$

填料 $CaCO_3$ 的存在会和模拟的酸性矿井水中

H^{+} 反应，从而释放 Ca^{2+} 的同时提高水的碱度，而生成的 Ca^{2+} 一部分会和矿井水中高浓度的 SO_4^{2-} 生成硫酸钙沉淀，沉积物的 EDS 分析结果可以证明这个过程，见式 7。水溶液中游离的 OH^{-} 会与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 进行反应或者是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 自发进行水解反应生成 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_2$ 沉淀物[28]，见反应式 8～9。由图 6 可以看到，生成的 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_2$ 沉淀物不会稳定存在，会进行后续的一系列脱水反应，脱水过程所形成的产物主要是纤铁矿、针铁矿和方铁矿[29]。

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 \downarrow \tag{7}$$

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow / Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^{+} \tag{8}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow / Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^{+} \tag{9}$$

从 SEM(图 7)可以看出，进口反应区域的填料表层主要由片状和针状晶体构成，中间区域处填料的表层也存在少量的片状和针状晶体，出口区域处填料表层的形貌结构与反应前填料的相似。结合 EDS 能谱(图 8)分析，进水反应区域处的铁峰最高，

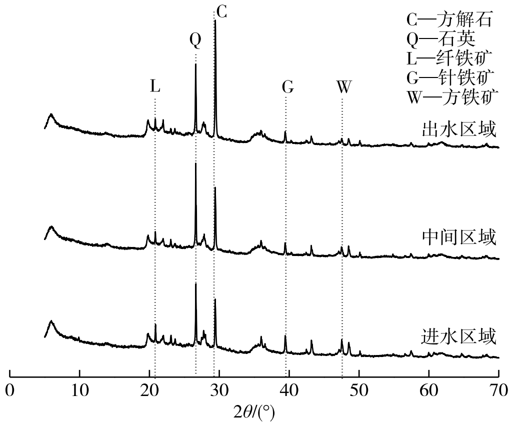


图 5　不同区域段处沉积物的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of sediments in different regions

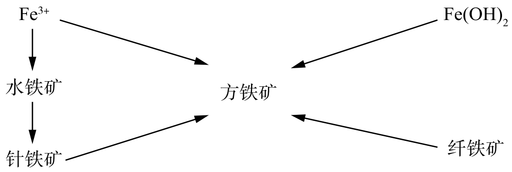
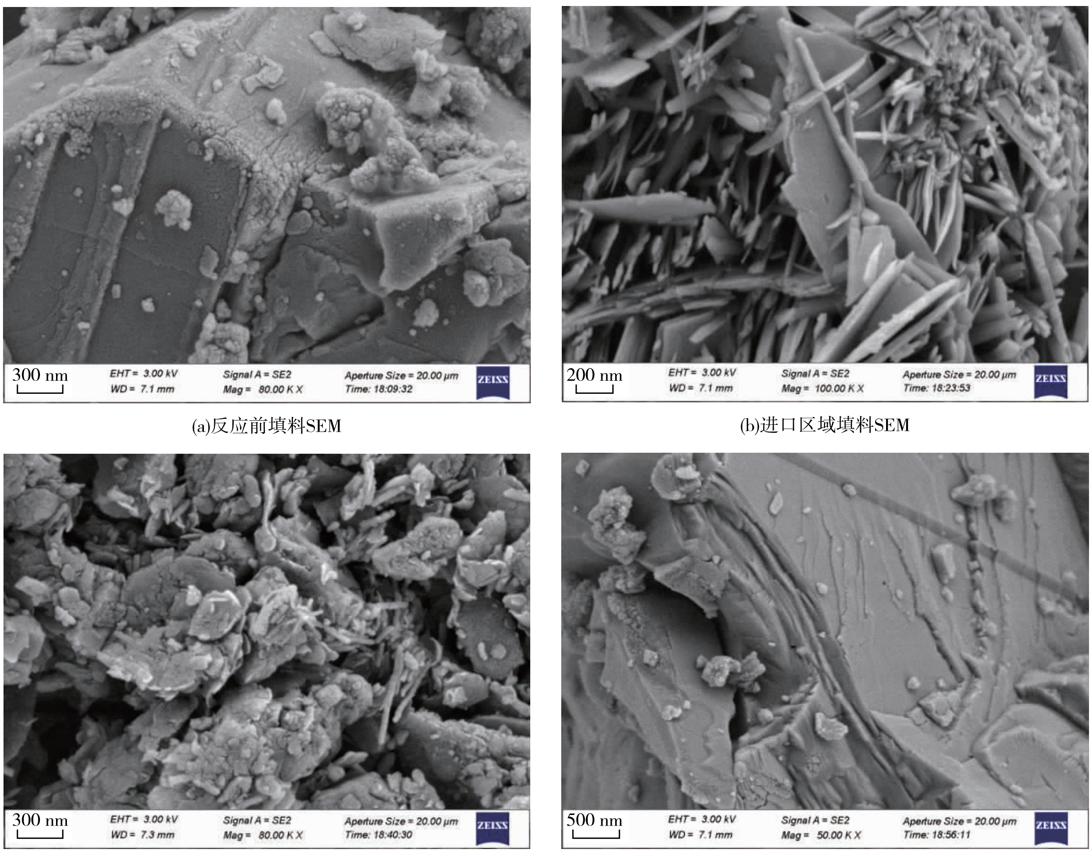


图 6　铁的(氢)氧化物的相转变过程

Fig. 6　Phase transition process of iron(hydrogen)oxide



(a)反应前填料SEM　(b)进口区域填料SEM

(c)中间区域填料SEM　(d)出口区域填料SEM

图 7　反应前填料及反应后不同区域段处沉积物的 SEM 形貌

Fig. 7　SEM morphologies of sediments in different sections before and after reaction

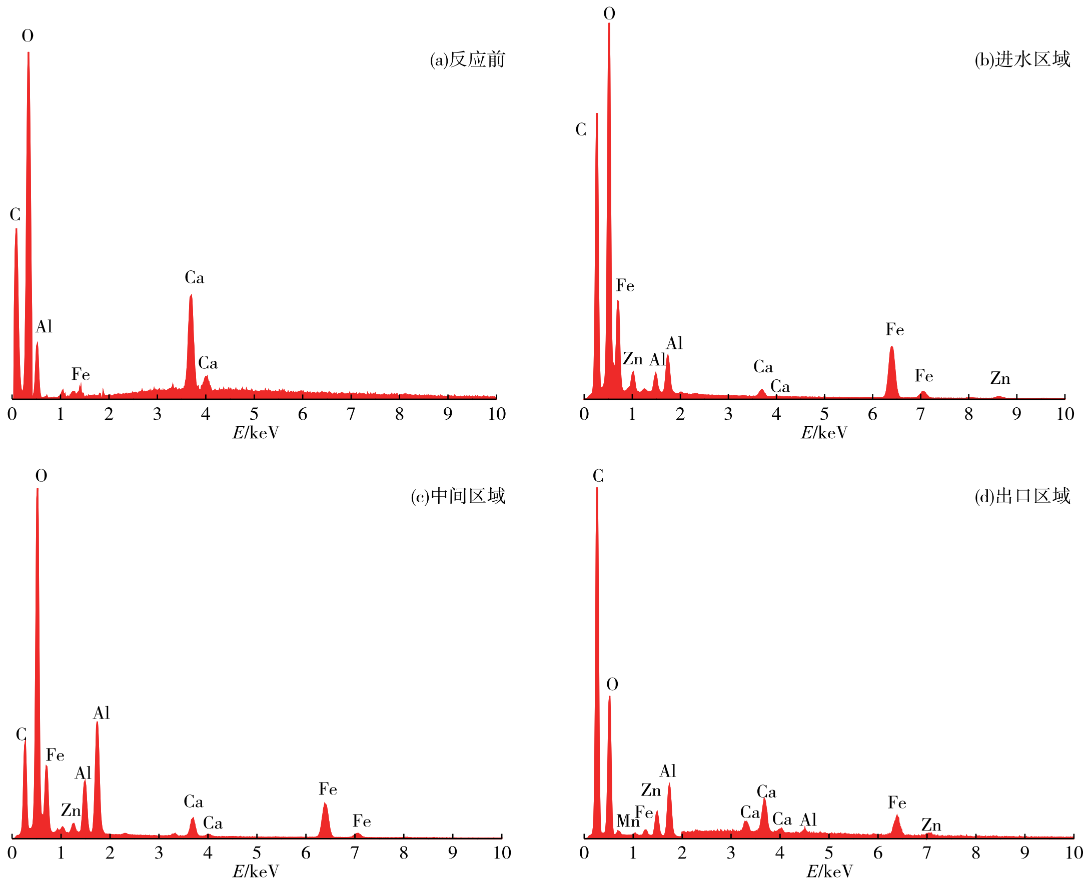


图 8　反应前填料及反应后不同区域段处沉积物的 EDS 分析图

Fig. 8　EDS analysis diagram of sediments in different sections before reaction and after reaction

沿着出水口方向逐渐降低，出水区域处铁峰最低，表明进水口处沉积的铁矿沉淀更多，铁矿沉淀是 PRB 装置堵塞的主要原因；进水区域处的钙峰值最低，并且沿着出水口方向逐渐增高，出水区域处钙峰最高，表明进水区域处的石灰石持续暴露于酸性较低的废水中，含钙矿物被大量溶解，而废水持续流动到出水区域处时，废水中的酸性和重金属浓度是最低的，故消耗溶解的石灰石量也是最少的。

3　结论

1)石灰石作为 PRB 材料对酸性矿山废水有较好的处理效果。原进水的 pH 为 3.23，经过 16 天的处理，出水区域处 pH 为 6.29。重金属离子的去除效果显著，水中的总 Fe、Al^{3+} 等金属离子的去除率最高接近 100%。其中总 Fe、Al^{3+} 主要是通过生成氢氧化物或氧化物沉淀的方式去除；Zn^{2+}、Mn^{2+} 通过形成氢氧化物沉淀或吸附于铁、铝矿物沉淀表面而被去除。

2)堵塞对 PRB 填料水力特性的影响明显。填料的相对渗透率随反应过程中二次矿物沉淀的包覆与孔隙间的堵塞而逐渐减小，并且不同区域处的相对渗透率不同，进水区域处的相对渗透率降低了 56.1%，出水区域处的相对渗透率降低了 27.6%。

3)以 Fe 为主的矿物沉淀是 PRB 化学堵塞的主要原因。铁矿物为主的沉淀会逐渐包覆在填料表面，在填料介质颗粒孔隙间累积，导致沿 PRB 箱体装置出口方向的不均匀堵塞。

参考文献

[1]　SKOUSEN J G，ZIEMKIEWICZ P F，MCDONALD L M. Acid mine drainage formation，control and treatment：approaches and strategies[J]. The Extractive Industries and Society，2019，6(1)：241-249.

[2]　IGHALO J O，KURNIAWAN S B，IWUOZOR K O，et al. A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage(AMD)[J]. Process Safety and Environmental Protection，2022，157：37-58.

[3]　李向东，蔡洁莹，冯启言，等. 分散碱性基质法处理闭坑煤矿酸性矿井水试验研究[J]. 煤炭科学技术，2020，48(9)：160-165.

LI X D, CAI J Y, FENG Q Y, et al. Experimental study on treatment of acid mine water in closed pit coal mine by dispersing alkaline matrix method[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(9): 160-165.

[4] INDRARATNA B, TULARAM G A, BLUNDEN B. Reducing the impact of acid sulphate soils at a site in shoalhaven floodplain of New South Wales, Australia[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 2001, 34(4): 333-346.

[5] INDRARATNA B, GOLAB A, GLAMORE W, et al. Acid sulphate soil remediation techniques on the Shoalhaven River Floodplain, Australia[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 2005, 38(2): 129-142.

[6] INDRARATNA B, REGMI G, NGHIEM L D, et al. Performance of a PRB for the remediation of acidic groundwater in acid sulfate soil terrain[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2010, 136(7): 897-906.

[7] INDRARATNA B, HEITOR A, PATHIRAGE P. Acidic groundwater remediation in the Shoalhaven floodplain[M]. Orlando, FL: Geotechnical Frontiers 2017, 2017: 518-525.

[8] LUKE H, MARTENS M A, MOON E M, et al. Ecological restoration of a severely degraded coastal acid sulfate soil: a case study of the East Trinity wetland, Queensland[J]. Ecological Management & Restoration, 2017, 18(2): 103-114.

[9] EKOLU S O, BITANDI L K. Prediction of longevities of ZVI and pervious concrete reactive barriers using the transport simulation model [J]. Journal of Environmental Engineering, 2018, 144(9): 04018074. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001402.

[10] 钱程,张卫民. PRB 反应介质材料在地下水污染修复中的应用研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(6): 1-5, 11.
QIAN C, ZHANG W M. Research progress of application of PRB reaction medium materials in groundwater pollution remediation[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(6): 1-5, 11.

[11] INDRARATNA B, MEDAWELA S K, ATHURALIYA S, et al. Chemical clogging of granular media under acidic groundwater conditions [J]. Environmental Geotechnics, 2019, 40: 1-13.

[12] 朱雪强,韩宝平. 零价铁渗透性反应墙长期性能的影响因素[J]. 环境工程, 2018, 36(2): 163-167, 172.
ZHU X Q, HAN B P. Influence factors on long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(2): 163-167, 172.

[13] 陈家鸿,张卫民,陈俊华,等. 钙铁基磷酸盐作为 PRB 反应介质修复锰污染地下水试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(3): 155-161, 173.
CHEN J H, ZHANG W M, CHEN J H, et al. Experiment of calcium iron-based phosphate as PRB reaction medium for remediation of manganese polluted groundwater [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(3): 155-161, 173.

[14] 李志建,魏丽,倪恒. 零价铁可渗透反应屏障钝化和堵塞研究进展及案例分析[J]. 环境工程, 2022, 40(2): 206-213, 224.
LI Z J, WEI L, NI H. Research advances and case study on passivation and clogging in permeable reactive barrier[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(2): 206-213, 224.

[15] KOMNITSAS K, BARTZAS G, PASPALIARIS I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(2): 183-194.

[16] 曾婧滢,秦迪岚,毕军平,等. 天然矿物组合材料渗透反应墙修复地下水镉污染[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2435-2442.
ZENG J Y, QIN D L, BI J P, et al. Remediation of cadmium contaminated ground-water using natural mineral combination materials based permeable reactive barrier[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(6): 2435-2442.

[17] TORRES E, LOZANO A, MACÍAS F, et al. Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 182: 114-123.

[18] MASINDI V, MADZIVIRE G, TEKERE M. Reclamation of water and the synthesis of gypsum and limestone from acid mine drainage treatment process using a combination of pre-treated magnesite nanosheets, lime, and CO_2 bubbling [J]. Water Resources and Industry, 2018, 20: 1-14.

[19] 陈勇,杨大兵,张飞,等. 黄石某矿山酸性含铜废水中和试验[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(9): 47-49, 53.
CHEN Y, YANG D B, ZHANG F, et al. Neutralization test on acidic wastewater containing copper from a mine in Huangshi[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(9): 47-49, 53.

[20] WANG Y, PLEASANT S, JAIN P, et al. Calcium carbonate-based permeable reactive barriers for iron

and manganese groundwater remediation at landfill[M]. New York:Waste Management,2016:53.

[21] VADAPALLI V R K,ZVIMBA J N,MATHYE M,et al. Acid mine drainage neutralization in a pilot sequencing batch reactor using limestone from a paper and pulp industry[J]. Environmental Technology,2015,36(19):2515-2523.

[22] REGMI G,INDRARATNA B,NGHIEM L D,et al. Treatment of acidic groundwater in acid sulfate soil terrain using recycled concrete:column experiments[J]. Journal of Environmental Engineering,2011,137(6):433-443.

[23] INDRARATNA B,MEDAWELA S,ROWE R K,et al. Biogeochemical clogging of permeable reactive barriers in acid-sulfate soil floodplain[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,2020,146(5):04020015. DOI:10. 1061/(ASCE)GT. 1943-5606. 0002231.

[24] 杜雪虹. PRB处理酸性矸石堆淋出水及填料堵塞性质研究[D]. 江苏 徐州:中国矿业大学,2022.
DU X H. Study on PRB treatment of leaching water from acid gangue heap and plugging properties of filler [D]. Xuzhou:China University of Mining and Technology,2022.

[25] BLOWES D W,JAMBOR J L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings,Waite Amulet,Quebec,Canada[J]. Applied Geochemistry,1990,5(3):327-346.

[26] 蒋莉蓉,曹长春,蔡维炯. 酸性矿山废水与含黄药选矿废水淋溶铅锌尾矿试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(1):84-90.
JIANG L R,CAO C C,CAI W J. Leaching test of lead-zinc tailings by acidic mine wastewater and mineral processing wastewater containing xanthate [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(1):84-90.

[27] CARABALLO M A,MACÍAS F,CASTILLO J,et al. Hydrochemical performance and mineralogical evolution of a dispersed alkaline substrate (DAS) remediating the highly polluted acid mine drainage in the full-scale passive treatment of Mina Esperanza (SW,Spain)[J]. American Mineralogist,2011,96(8/9):1270-1277.

[28] 蔡洁莹. 分散碱性基质系统处理酸性矿井水实验研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2020.
CAI J Y. Experimental study on the treatment of acid mine water by dispersed alkaline matrix system[D]. Xuzhou:China University of Mining and Technology,2020.

[29] 曾丁才,吴宏海,林怡英,等. 针铁矿/水界面反应性的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志,2009,28(4):387-394.
ZENG D C,WU H H,LIN Y Y,et al. Experimental study on the reactivity of goethite/water interface[J]. Journal of Rock Mineralogy,2009,28(4):387-394.